

⑪ 公開特許公報 (A) 平4-53802

⑫ Int. Cl. 5

C 08 F 2/24
B 01 F 17/42

識別記号

MCB

庁内整理番号

7107-4 J
6345-4 G

⑬ 公開 平成4年(1992)2月21日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 乳化重合用乳化剤

⑮ 特願 平2-162287

⑯ 出願 平2(1990)6月20日

⑰ 発明者 横田 欣也 滋賀県滋賀郡志賀町高城248-25

⑰ 発明者 市原 明信 京都府亀岡市篠町見晴2-13-8

⑰ 発明者 新池 仁志 京都府京都市西京区桜原江ノ本町11

⑰ 出願人 第一工業製薬株式会社 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

明細書

【発明の目的】

【産業上の利用分野】

本発明は乳化重合用乳化剤に関する。

【従来の技術】

乳化重合用乳化剤としては、従来よりドテシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のアニオン系界面活性剤やノニオン系界面活性剤が利用されているが、これらの乳化剤を用いたポリマー・エマルジョンから得られたポリマーフィルムでは、使用した乳化剤が、遊離の状態でポリマーフィルム中に残留するため、フィルムの耐水性、接着性が劣る等の問題点がある。

そこで、上記の問題点の改善策として、共重合性の不飽和基を有する反応性乳化剤が数多く提案されている。

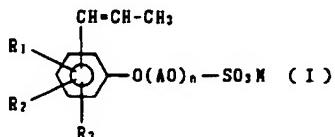
例えば、特公昭46-12472号、特開昭54-14431号、特公昭46-34894号、特公昭56-29657号、特開昭51-30285号、特公昭49-46291号及び特開昭5

1. 発明の名称

乳化重合用乳化剤

2. 特許請求の範囲

1 一般式



[式中、R₁は、炭素数6～18のアルキル基、アルケニル基もしくはアラルキル基、R₂は、水素又は炭素数6～18のアルキル基、アルケニル基もしくはアラルキル基、R₃は、水素又はプロペニル基、Aは、炭素数2～4のアルキレン基又は置換アルキレン基、nは1～200の整数、Mはアルカリ金属、アンモニウムイオン又はアルカノールアミン残基である]で表わされる化合物であることを特徴とする乳化重合用乳化剤。

3. 発明の詳細な説明

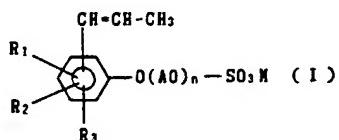
6-127697号等にはアニオン性の反応性界面活性剤が記載され、また、特開昭56-28208号及び特開昭50-98484号等には非イオン性の反応性界面活性剤につきそれぞれ記載されていて、各種モノマーについて乳化重合が試みられている。

一般に、共重合性の不飽和基としてアクリル基又はメタクリル基を有する反応性乳化剤は、モノマーとの共重合性は優れているものの、逆に乳化重合時の安定性に問題があり、重合中の凝聚物が多くなり、生成粒子が粗く、経時安定性が劣る等の問題点を有している。

また、アリル基を有する反応性乳化剤は、モノマーとの共重合性が劣る場合が多く、ポリマーエマルジョンから得られたポリマーフィルムも耐水性、接着性において充分満足し得るもののが得られない。

〔発明が解決しようとする課題〕

以上の実情に鑑み、本発明は、乳化重合安定性が良好で、しかも、ポリマーエマルジョンから得



〔式中、R₁は、炭素数6～18のアルキル基、アルケニル基もしくはアラルキル基、R₂は、水素又は炭素数6～18のアルキル基、アルケニル基もしくはアラルキル基、R₃は、水素又はプロペニル基、Aは、炭素数2～4のアルキレン基又は置換アルキレン基、nは1～200の整数、Mはアルカリ金属、アンモニウムイオン又はアルカノールアミン残基である〕で表わされることを特徴とする乳化重合用乳化剤を要旨とする。以下、発明の構成に関する主要な事項につき項分けして説明する。

(3) 置換基

上記一般式(I)の化合物において、置換基R₁は、炭素数6～18のアルキル基、アルケニル基又はアラルキル基である。ここにアルキル基としては、例えばヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデセニル基、ベンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基等が挙げられる。

られたポリマーフィルムの耐水性、接着性を著しく改善できる改良された反応性乳化重合用乳化剤を提供することを目的とする。

【発明の構成】

〔課題を解決するための手段〕

(1) 発明の経過

本発明者らは、乳化重合用に適した不飽和基を有する乳化剤として、既に特開昭62-100502号、特開昭62-221431号その他に示したアリル基を不飽和基とする反応性乳化剤を見出している。しかし、その後も更に鋭意研究を重ねた結果、共重合性を有する不飽和基としてプロペニル基が、また不飽和基の結合位置が乳化剤の疏水基部分であることが乳化重合用乳化剤として、適していることを見出し、本発明に到達したものである。

(2) 概要

以上の知見に基づき、本発明は、

一般式

1 一般式

ル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。

またアルケニル基としては、例えば、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ベンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基等が例示される。

更にアラルキル基としては、例えばスチリル基、ベンジル基、クミル基等が挙げられる。

以上のアルキル基、アルケニル基及びアラルキル基は、式(I)の化合物中に混在していてよい。

次に置換基R₂は、水素又は炭素数6～18のアルキル基、アルケニル基、又はアラルキル基でありここにアルキル基としては、例えばヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ベンタデシル基、ヘキサデシル基、

ヘプタデシル基、オクタデシル基等が挙げられ、これらの混合物であっても良い。

またアルケニル基としては、例えばヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドセニル基、トリセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基等が例示される。

更にアラルキル基としては、例えばステリル基、ベンジル基、クミル基等が示される。

以上のアルキル基、アルケニル基及びアラルキル基は、式(I)の化合物中に混在していてよい。

プロペニル基には、*trans* と *cis* の立体異性体があり、本発明においては、各異性体の単独又は混合体のいずれでも利用できるが、より好ましくは *trans* 型異性体が選択される。

また、置換基Aは、炭素数2～4のアルキレン基又は置換アルキレン基を意味し、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、イソブチレ

ン、ジビニルベンゼン等の芳香族系モノマー、酢酸ビニル等のビニルエステル系モノマー、塩化ビニル、塩化ビニルデン等のハロゲン化オレフィン系モノマー、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等の共役ジオレフィン系モノマー等の他、エチレン、無水マレイン酸、マレイン酸メチル等がある。

本発明の乳化剤は、上記モノマーの1種又は2種以上の乳化重合に利用できる。

(8) 重合条件

本発明乳化剤を使用した乳化重合反応に使用される重合開始剤は従来公知のものでよく、例えば、過酸化水素、過硫酸カリウム、アゾビスイソブチルニトリル、ベンゾイルバーオキサイド等が利用される。

また、重合促進剤としては、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第1鉄アンモニウム等が使用される。

本発明乳化剤の使用量は、通常、全モノマーに対して0.1～20重量%、より好ましくは、0.2～5.0重量%が適当である。なお所望により、他種

ン基等の単独若しくはホモポリマー又はブロック若しくはラングムポリマー或はそれらの混合物であってもよい。重合度ηは1～200の整数であり、より好ましくは2～100の範囲である。

(4) 合成

本発明の乳化重合用乳化剤を得るための反応条件は特に限定されるものではなく、例えば、アルキル化プロペニルフェノールに対し、常法に従ってアルキレンオキシドを付加した後、硫酸、スルファミン酸等の硫酸化剤にて硫酸化を行い、必要に応じアルカリ性物質で中和することにより製造できる。

(5) 乳化重合用モノマー

本発明乳化剤を用いた乳化重合に適用されうるモノマーとしては各種のものを挙げることができ、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、アクリルアミド、アクリル酸ヒドロキシエチルエステル等のアクリル系モノマー、例えば、ステレ

ン化剤又は保護コロイド剤を併用してもよい。

【作用】

本発明の乳化重合用乳化剤は、その分子の疎水基部分にプロペニル基を有するため、重合性モノマー、殊にビニル系モノマー等との共重合性に優れ、ポリマー成分に組み込まれやすい。そのため、共重合性の反応性乳化剤として、ポリマーエマルジョンから得られたポリマーフィルム中に遊離した状態で存在する乳化剤量が著しく減少し、フィルムの耐水性、接着性に極めて優れた効果を発揮する。かつ、ポリマーエマルジョンの泡立ち、機械安定性等が著しく改善される。

本発明の乳化剤を添加して得られるポリマーエマルジョンは、例えば接着剤、被覆剤、合板補強剤等として、木材、金属、紙、布、その他コンクリート等に適用することができる。

【実施例】

以下実施例及び比較例により発明実施の態様及び効果につき述べるが、例示は単に説明用のものであって、発明思想の限定又は制限を意図したもの

のではない。なお、文中「%」及び「部」とあるのは夫々重量基準を意味する。

製造例 1

オートクレーブにノニルプロペニルフェノール 260g (1モル) を仕込み、水酸化カリウムを触媒として圧力1.5kg/cm²、温度130℃の条件にて、エチレンオキシド440g (10モル) を付加させて、ノニルプロペニルフェノールエチレンオキシド10モル付加体（以下EO10モルと記載する）を得た。

次に、攪拌機及び温度計を備えた反応容器に上記EO10モル350g (0.5モル) 及びスルファミン酸58.2g (0.6モル) を仕込み、120℃にて1時間攪拌反応させて硫酸化を行なった。得られた反応物から未反応のスルファミン酸を分別して得た組成物（本発明乳化剤A）をNMR分析に付し、プロペニル基の存在を確認した。測定条件は以下の通りである（第1図参照）。

測定核：¹H

共鳴周波数：270MHz

溶媒：重クロロホルム

スルホン酸58.3g (0.5モル) を1時間かけて滴下した後、1時間熟成した。得られた反応物を苛性ソーダ水溶液で中和し、これを本発明乳化剤（C）とした。

製造例 3

製造例1及び製造例2に準じて各乳化剤を製造し、第1表に示した本発明乳化剤(D)～(G)を得た。

第1表

乳化剤		化合物名
本 発 名 乳 化 剤	[D]	オクタノラブニルフェノールエチレンオキシド10モル付加体 硫酸エステルアンモニウム塩
	[E]	オクタノラブニルフェノールエチレンオキシド100モル付加体 硫酸エステルアンモニウム塩
	[F]	ドデシルラブニルフェノールエチレンオキシド20モル、プロピレンオキシド10モルランダム付加体 硫酸エステルナトリウム 塩
	[G]	ドデシルラブニルフェノールラブレンオキシド4モル、エタレンオキシド30モルブロック付加体 硫酸エステルナトリウム 塩

使用例 1

攪拌機、電流冷却器、温度計及び滴下漏斗を備えた反応器に、イオン交換水294gと第2表に示す

温度：室温

基準物質：TMS

パルス：45° パルス

また、同様の操作にてエチレンオキシド2200g (50モル) を付加後、硫酸化して得られたノニルプロペニルフェノールエチレンオキシド50モルを付加後、硫酸化して得られたノニルプロペニルフェノールエチレンオキシド50モル付加体の硫酸エステルアンモニウム塩を本発明乳化剤（B）とした。

製造例 2

オートクレーブにジスチリルプロペニルフェノール342g (1モル) を仕込み、水酸化カリウムを触媒として、圧力1.5kg/cm²、温度130℃の条件にて、プロピレンオキシド580g (10モル) を、次いでエチレンオキシド1320g (30モル) をそれぞれ付加し、得られたジスチリルプロペニルフェノールプロピレンオキシド10モル、エチレンオキシド30モル付加体を得た。この付加体1121g (0.5モル) を、攪拌機、温度計及び窒素ガス導入管を反応器に仕込み、窒素ガスの導入下に温度10～30℃にてクロル

本発明乳化剤6gを仕込み、80℃まで昇温させた。

窒素ガスにて水中の溶解酸素を除去した後、アクリル酸エチル20gと過硫酸アンモニウム0.5gを加えて先行重合させ、重合開始10分後より、3時間かけてアクリル酸エチルを滴下、重合させてエマルジョンを得た。

このときの乳化重合の安定性、エマルジョンの機械安定性、起泡性及びこのエマルジョンより製造したポリマーフィルムの耐水性のテスト結果を第2表に示した。

また、比較として該第2表に示す従来の乳化剤についても、同様のテストを実施した。

(以下余白)

第2表

乳化剤	重合安定性 (%)	機械安定性 (%)	起泡性 (ml)	耐水性 (時間)
本発明乳化剤[A]	0.06	0.04	0	300以上
本発明乳化剤[B]	0.09	0.05	2	200
本発明乳化剤[C]	0.12	0.12	0	300以上
本発明乳化剤[D]	0.07	0.02	0	200
本発明乳化剤[E]	0.20	0.06	4	180
本発明乳化剤[F]	0.14	0.08	0	300以上
本発明乳化剤[G]	0.28	0.10	3	250
比較例 ノニカルコニアED040モル付加体	5.5	3.2	40	4
ドデシルベンジンスルホン酸ナトリウム	2.8	2.6	70	2

(注)

重合安定性：エマルジョンを150 メッシュ金網で通過し、残渣を水洗後、乾燥して得た聚固体重量を仕込みモノマー重量に対する%で表示。

機械安定性：エマルジョン50 gをマーロン型試験器にて荷重10kg、回転数1000 rpmで5分間攪拌し、生成した聚集体を150 メッシュ金網で通過し、残渣を水洗後、乾燥し、その重量をエマルジョンの固形分当りの%で表示。

起泡性：エマルジョンを水で2倍に稀釈し、100 mlネスラー管に30cc入れ、30回倒立させてから静置5分後における泡の量を測定。

耐水性：ガラス板上に0.5 mm厚のポリマーフィルムを作製し、これを水に浸漬し、膜を通して4.5 ポイント文字が読めなくなるまでの時間を測定。

第3表

乳化剤	重合安定性 (%)	機械安定性 (%)	起泡性 (ml)	耐水性 (%)	接触角 (°)
本発明乳化剤[A]	0.04	0.02	0	300 以上	130
本発明乳化剤[C]	0.08	0.10	0	300 以上	120
比較例 オレイン酸ナトリウム付加体	8.3	4.5	32	10	5以下
アクリル酸ナトリウム	1.2	3.8	80	6	5以下

(以下余白)

使用例2

アクリル酸ブチル100g、ステレン100g、イオン交換水290g、過硫酸カリウム0.5g及び第3表に示す本発明乳化剤10gを混合して混合モノマー乳濁液を調製し、窒素ガスにて溶存酸素を除去した。

次に、攪拌器、遮流冷却器、温度計及び滴下漏斗を備えた反応器に上記混合モノマーの乳濁液を100g仕込み、80°Cに昇温させて重合させた。

続いて残りの混合モノマーの乳濁液を400.5gを3時間かけて滴下し、重合を行なわせ、エマルジョンを得た。

このときの乳化重合安定性、エマルジョンの機械安定性、起泡性、エマルジョンより製造したポリマーフィルムの耐水性及び接触角のテスト結果を第3表に示した。

また、比較として、第3表に示す従来の乳化剤についても同様のテストを実施した。

(以下余白)

使用例3

攪拌機、遮流冷却器、温度計及び滴下漏斗を備えた反応器に、イオン交換水250g及び第4表に示す本発明乳化剤5 gを仕込み、80°Cまで昇温させた。

窒素ガスにて水中の溶存酸素を除去した後、アクリル酸ブチル125gとメタクリル酸メチル125gとを混合した混合モノマー20gと、過硫酸アンモニウム0.5gとを加えて先行重合させ、次に重合開始10分後より、3時間かけて混合モノマーを滴下して重合させ、エマルジョンを得た。

また、比較として、第4表に示した他の反応性乳化剤についても同様の操作にてエマルジョンを調製した。

このときの乳化重合安定性及び得られたエマルジョンについて、未重合の乳化剤の定量及びそのエマルジョンより作成したポリマーフィルムの接触角及び接着力を測定した結果を第4表に示した。

(以下余白)

第4表

乳化剤	重合安定性 (%)	未共重合の乳 化剤量(%) [*]	接触角 (°)	接着力 g/cm ²
本発明乳化剤(A)	0.08	3	145	750
本発明乳化剤(D)	0.04	4	115	820
比較 例	反応乳化剤1 ^{**}	0.4	15	80
	反応乳化剤2 ^{**}	58.8	10	— ^{***}
	反応乳化剤3 ^{**}	4.3	47	5以下
				280

^{*}1: オクチルアリルフェノールエチレンオキシド30モル付加体^{*}2: ラウリルアルコールエチレンオキシド15モル付加体のアクリル酸エスチル^{*}3: 1-ノニルフェノキシポリオキシエチレン(20モル付加体)～2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロパン^{*}4: エマルジョンが得られず測定不能

本接着力: ガラス板上に0.5 mm厚の布で補強したポリマーフィルムを作製し、25°Cにおいて、180°剝離強度を測定。

^{**}未共重合の乳化剤量: 生成したエマルジョンにジオキサンを加えて溶解し、これを水中に添加してポリマーを再沈殿させ、水層に溶解した乳化剤をエプトン法により測定。

(以下余白)

【発明の効果】

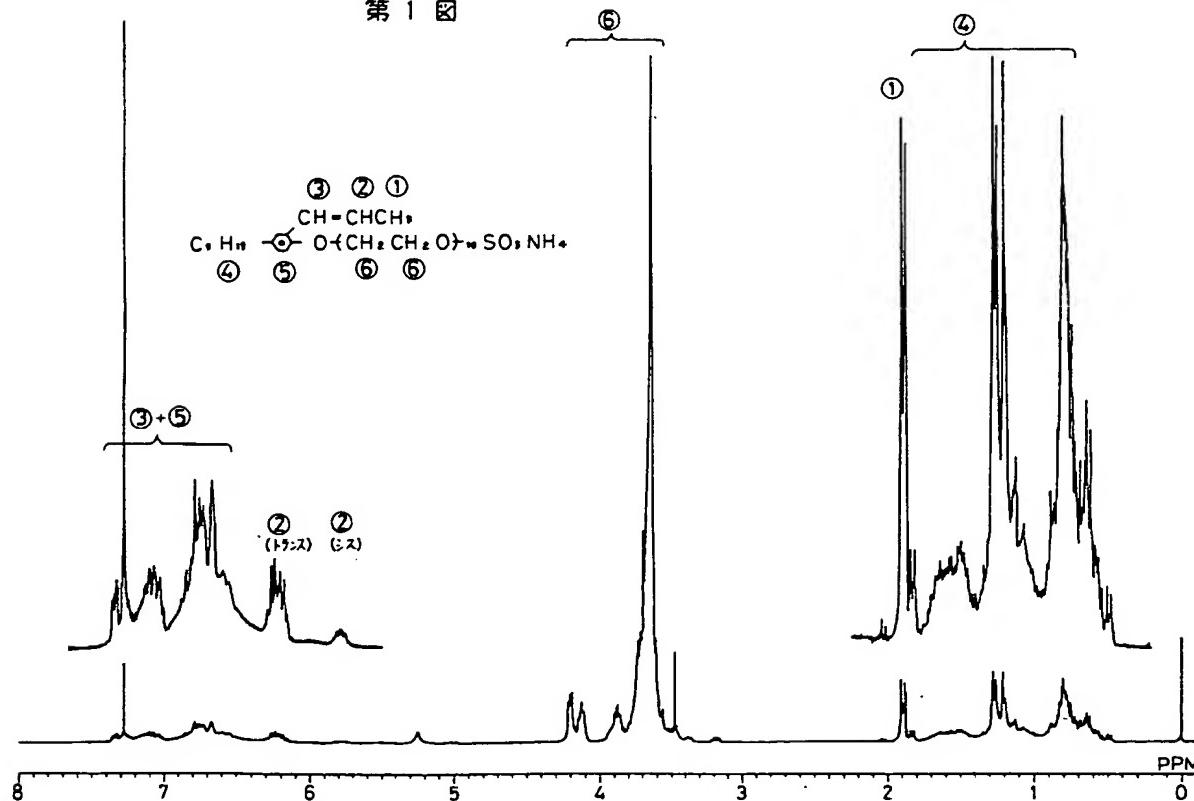
以上説明した通り、本発明は、乳化重合安定性が良好で、しかも、ポリマー-エマルジョンから得られたポリマーフィルムの耐水性、接着性を著しく改善できる改良された反応性乳化重合用乳化剤を提供できたことを通じて関連産業界の発展及び需要者の利益に寄与する。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、製造例1で得られた本発明乳化剤(A)のNMRスペクトルである。

特許出願人 第一工業製薬株式会社

第1図



手続補正書

本願を原明細書に基づき、次のとおり補正する。

平成 3年 5月 7日

特許庁長官殿



1. 事件の表示

平成 2年 特許願第162287号

(1) 明細書第2頁17行～同18行目

『特開昭54-14431号』とあるを、

『特開昭54-144317号』と訂正する。

2. 発明の名称

乳化重合用乳化剤

以上

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

京都市下京区西七条東久保町55

(350) 第一工業製薬株式会社

代表者 杉山友男



4. 補正命令の日付

自発補正

5. 補正により増加する請求項の数

なし



6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄、

7. 補正の内容